

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3619881 A1**

②1 Aktenzeichen: P 36 19 881.1  
②2 Anmeldetag: 13. 6. 86  
④3 Offenlegungstag: 17. 12. 87

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C23 F 1/00**

C 23 F 1/30  
C 25 D 5/38  
C 23 C 18/18  
C 09 K 13/00  
// C23C 18/32

**Behördeneigentum**

⑦1 **Anmelder:**

Württembergische Metallwarenfabrik AG, 7340  
Gelsingen, DE

⑦4 **Vertreter:**

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 **Erfinder:**

Erfinder wird später genannt werden

⑤4 **Verfahren und Mittel zur Verbesserung der Haftfestigkeit eines Metallüberzugs auf einem durch spangebende Verformung hergestellten, bleihaltigen Messing-Formkörper**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Mittel zur Verbesserung der Haftfestigkeit eines Metallüberzugs auf einem wenigstens teilweise durch spangebende Verformung hergestellten, bleihaltigen Messing-Formkörper, wobei der Messing-Formkörper vor dem Aufbringen des Metallüberzugs vorbehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung mit einer Mischung aus mindestens einem Oxidationsmittel und mindestens einer organischen und/oder mindestens einem Salz einer organischen Säure erfolgt.

**DE 3619881 A1**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit eines Metallüberzugs auf einem wenigstens teilweise durch spangebende Verformung hergestellten, bleihaltigen Messing-Formkörper, wobei der Messing-Formkörper vor dem Aufbringen des Metallüberzugs vorbehandelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorbehandlung mit einer Mischung aus mindestens einem Oxidationsmittel und mindestens einer organischen und/oder mindestens einem Salz einer organischen Säure erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Peroxo- oder Peroxyverbindungen verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder Perborate verwendet werden.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Säure eine unsubstituierte oder substituierte aliphatische Mono-, Di- oder Tricarbonsäure verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Monocarbonsäure eine gesättigte Monocarbonsäure verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als gesättigte Monocarbonsäure eine geradkettige Monocarbonsäure verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als geradkettige Monocarbonsäure Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Monocarbonsäure eine hydroxysubstituierte Monocarbonsäure verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxysubstituierte Monocarbonsäure Milchsäure verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Dicarbonsäure eine gesättigte Dicarbonsäure verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als gesättigte Dicarbonsäure Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Dicarbonsäure eine hydroxysubstituierte Dicarbonsäure verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxysubstituierte Dicarbonsäure Apfelsäure oder Weinsäure verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Tricarbonsäure eine hydroxysubstituierte Tricarbonsäure verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxysubstituierte Tricarbonsäure Zitronensäure verwendet wird.
16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischung eine wäßrige Lösung verwendet wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 0,1 bis 30 Gew.-% beträgt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 5 Gew.-% beträgt.
20. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 0,5 bis 99,5 Gew.-% beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 20 Gew.-% beträgt.
23. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung weiterhin ein Tensid und/oder einen Stabilisator für das Oxidationsmittel enthält.
24. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung durch Tauchbehandlung erfolgt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit des Messing-Formkörpers mit der Mischung 3 bis 10 min beträgt.
26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Mischung 20 bis 70°C beträgt.
27. Mittel zur Vorbehandlung eines wenigstens teilweise durch spangebende Verformung hergestellten bleihaltigen Messing-Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischung aus mindestens einem Oxidationsmittel und mindestens einer organischen Säure und/oder mindestens einem Salz einer organischen Säure umfaßt.
28. Mittel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, eine Peroxo- oder Peroxyverbindung ist.
29. Mittel nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder

- Säure eine unsubstituierte oder substituierte aliphatische Mono-, Di- oder Tricarbonsäure ist.
31. Mittel nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Monocarbonsäure eine gesättigte Monocarbonsäure ist.
32. Mittel nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die gesättigte Monocarbonsäure eine geradkettige Monocarbonsäure ist.
33. Mittel nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die geradkettige Monocarbonsäure Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure ist.
34. Mittel nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Monocarbonsäure eine hydroxysubstituierte Monocarbonsäure ist.
35. Mittel nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxysubstituierte Monocarbonsäure Milchsäure ist.
36. Mittel nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure eine gesättigte Dicarbonsäure ist.
37. Mittel nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die gesättigte Dicarbonsäure Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure ist.
38. Mittel nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure eine hydroxysubstituierte Dicarbonsäure ist.
39. Mittel nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxysubstituierte Dicarbonsäure Apfelsäure oder Weinsäure ist.
40. Mittel nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Tricarbonsäure eine hydroxysubstituierte Tricarbonsäure ist.
41. Mittel nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxysubstituierte Tricarbonsäure Zitronensäure ist.
42. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 27 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung eine wäßrige Lösung ist.
43. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 27 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 0,1 bis 30 Gew.-% beträgt.
44. Mittel nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
45. Mittel nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung 5 Gew.-% beträgt.
46. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 27 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 0,5 bis 99,5 Gew.-% beträgt.
47. Mittel nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
48. Mischung nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung 20 Gew.-% beträgt.
49. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 27 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung weiterhin ein Tensid und/oder einen Stabilisator für das Oxidationsmittel umfaßt.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit eines Metallüberzugs auf einem wenigstens teilweise durch spangebende Verformung hergestellten, bleihaltigen Messing-Formkörper, wobei der Messing-Formkörper vor dem Aufbringen des Metallüberzugs vorbehandelt wird sowie ein Mittel zu dieser Vorbehandlung.

Durch spangebende Verformung hergestellte Messing-Formkörper werden in großem Umfang auf galvanischem oder chemischem Wege beschichtet, beispielsweise mit Nickel oder Chrom. Zur Verbesserung der Zerspanbarkeit werden dem Grundwerkstoff dabei üblicherweise bis zu 4 Gew.-% Blei als sogenannte Spanbrecher zugegeben.

Die bleihaltigen Messingwerkstoffe sind besonders zur rationellen Herstellung von Drehteilen geeignet und werden auch als Automatenmessing bezeichnet. Häufig wird die Legierung CuZn39Pb3 (nach DIN 17660) verwendet.

Es ist bekannt, daß die Verwendung von bleihaltigem Messing große Probleme beim Galvanisieren ergibt. Durch die Bleieinschlüsse im Formkörper wird die chemische oder galvanische Metallabscheidung stark gehemmt oder verhindert, was sich durch Blasen im Überzug und mangelnde Haftfestigkeit der Schichten zeigt. Bei der Herstellung von Querschiffen ist häufig ein Abplatzen des Metallüberzugs zu beobachten. Dadurch ergibt sich eine starke Verminderung des Gebrauchswerts der Formkörper. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit der Metallschichten ist es deshalb üblich, den bleihaltigen Messing-Formkörper vor dem Aufbringen des Metallüberzugs vorzubehandeln.

Es sind verschiedene Verfahren zur Vorbehandlung bekannt.

In einem Artikel in Metalloberfläche, K.H. Knirsch u.a., Seiten 436 bis 439, 9 (1982) werden beispielsweise eine cyanidische Vorverkupferung mit 3 bis 4 µm Cu bei weniger als 1 Gew.-% Blei im Formkörper oder eine Tauchbehandlung in 10 bis 20 Gew.-%iger Fluoroborsäure bei höheren Bleigehalten beschrieben.

Des weiteren ist es bekannt, bleihaltiges Messing in Salpetersäure allein, in Mischungen von Salpetersäure und Flußsäure oder in 10–20%iger Borflußsäure vorzubehandeln. Diese Vorbehandlungen ergeben jedoch keine zufriedenstellende Haftung des Metallüberzugs auf dem Formkörper, was sich bei Querschliffaufnahmen durch

eine Trennebene zwischen Grundmaterial und Beschichtung zeigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren und ein Mittel zur Vorbehandlung eines durch spangebende Verformung hergestellten, bleihaltigen Messing-Formkörpers zur Verfügung zu stellen, welches eine verbesserte Haftfestigkeit eines Metallüberzugs ergibt.

5 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und ein Mittel der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Vorbehandlung mit einer Mischung aus mindestens einem Oxidationsmittel und mindestens einer organischen Säure und/oder mindestens einem Salz einer organischen Säure erfolgt.

Eine solche Vorbehandlung führt überraschenderweise zu einer ausgezeichneten Haftfestigkeit eines Metallüberzugs auf einem Messing-Formkörper, da die Bleieinlagerungen auf einfache und schnelle Weise in einem größeren Maße als die anderen Legierungsbestandteile abgelöst werden.

10 Es können die verschiedensten Oxidationsmittel verwendet werden. Bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid, Peroxo- und Peroxyverbindungen, von denen Wasserstoffperoxid und Perborate besonders bevorzugt sind.

Es kann ebenfalls eine Vielzahl von organischen Säuren und/oder Salzen dieser Säuren verwendet werden. 15 Bevorzugte organische Säuren sind unsubstituierte oder substituierte aliphatische Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren.

Als aliphatische Monocarbonsäuren werden vorzugsweise gesättigte Monocarbonsäuren verwendet, von denen geradkettige Monocarbonsäuren besonders bevorzugt sind. Als geradkettige Monocarbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure am meisten bevorzugt. Hydroxysubstituierte Monocarbonsäuren 20 werden ebenfalls bevorzugt verwendet. Von diesen ist die Milchsäure am meisten bevorzugt.

Als aliphatische Dicarbonsäuren werden vorzugsweise gesättigte Dicarbonsäuren verwendet. Von diesen sind Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure am meisten bevorzugt. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäuren sind ebenfalls hydroxysubstituierte Dicarbonsäuren, von denen Apfelsäure und Weinsäure am meisten bevorzugt sind.

25 Als aliphatische Tricarbonsäuren werden vorzugsweise hydroxysubstituierte Tricarbonsäuren verwendet, von denen Zitronensäure am meisten bevorzugt ist.

Des weiteren können eine Vielzahl von Salzen dieser organischen Säuren verwendet werden. Beispiele für diese sind die Erdalkali- und Alkalisalze, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumoxalat, Natriumlactat, Kaliumnatriumtartrat und Natriummaleat.

30 Die Mischung aus mindestens einem Oxidationsmittel und mindestens einer organischen Säure und/oder mindestens einem Salz einer organischen Säure wird vorzugsweise in wäßriger Lösung verwendet. Die Konzentration des Oxidationsmittels in der Mischung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt 5 Gew.-%. Die Konzentration der organischen Säure und/oder des Salzes der organischen Säure in der Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere bevor- 35 zugt 10 bis 30 Gew.-%, am meisten bevorzugt 20 Gew.-%.

Die Vorbehandlung mit dem erfindungsgemäßen Mittel erfolgt üblicherweise durch Tauchbehandlung. Dabei wird der Messing-Formkörper vorzugsweise 3 bis 10 Minuten in das Bad, das das erfindungsgemäße Mittel enthält, getaucht. Die Temperatur des Tauchbads liegt vorzugsweise bei 20 bis 70°C.

Das erfindungsgemäße Mittel kann weitere Zusätze enthalten, wie Tenside oder Stabilisatoren für das 40 Oxidationsmittel.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiele 1 bis 8

45 Ein durch spangebende Verformung hergestellter bleihaltiger Messing-Formkörper wurde nach Entfettung und Fließspülen 5 min in ein Bad, enthaltend eine wäßrige Lösung eines in der Tabelle angegebenen erfindungsgemäßen Mittels, bei Raumtemperatur getaucht und nach anschließendem Spülen chemisch vernickelt.

Querschliffuntersuchungen an den so behandelten Formkörpern zeigten keine Abplatzungen und Blasen im Überzug. Die Haftung des Überzugs war sehr gut.

50 Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittel, die für die jeweiligen Tauchbäder verwendet wurden.

Tabelle

Zusammensetzung des Tauchbads (Gew.-%)

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	5
Wasserstoffperoxid	5	5		5	5		5		
Natriumperborat			5			5		5	10
Essigsäure	20		15					10	
Milchsäure		20	5	5					
Ameisensäure				10					
Propionsäure				5					
Natriumacetat					20		10	10	15
Kaliumnatriumtartrat						20			
Natriumlactat							10		

## Vergleichsbeispiele 1 und 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß der bleihaltige Messing-Formkörper mit einer 15 Gew.-%igen NaOH-Lösung bzw. 15 Gew.-%igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 3 min bei 2 A/dm<sup>2</sup> anodisch vorbehandelt wurde. Als Kathode wurde ein Stahlblech verwendet.

Bei Querschliffuntersuchungen waren Poren und Abplatzungen im Metallüberzug erkennbar. Die Haftfestigkeit der Überzüge war nicht zufriedenstellend.

- Leerseite -